

*А. С. Трунин, И. В. Юлина*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТОНИКИ СИСТЕМЫ $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

Самарский государственный технический университет, Российская Федерация, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Четырёхкомпонентная система  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  рассматривается как физико-химическая основа для разработки композиций разнообразного прикладного назначения. Аналитический расчёт характеристик четверной эвтоники в системе проводился разработанными методами моделирования по данным об элементах ограничения с доказательством валидности моделирования эвтоники на низкотемпературной установке дифференциального термического анализа. Библиогр. 10 назв. Ил. 3. Табл. 1.

*Ключевые слова:* физико-химический анализ, водно-нитратные смеси, эвтоника.

*A. S. Trunin, I. V. Julina*

## THE STUDY AVTONIKA SYSTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

Samara State Technical University, 244, ul. Molodogvardeiskaya, Samara, 443100, Russian Federation

A four-part system  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  is considered as a physicochemical basis for the development of compositions a variety of application purposes. Analytical calculation of the characteristics of the quadruple avtonika in the system were carried out by developed methods for modeling data elements terminated with proof of the validity of the simulation avtonika using low-temperature setup differential thermal analysis. Refs 10. Figs 3. Table 1.

*Keywords:* physico-chemical analysis, water-nitrate mixture, avtonika.

**Введение.** Многокомпонентные системы не случайно называют основой современного материаловедения, так как они позволяют формировать разнообразные композиции, исследование которых даёт возможность получать, в первую очередь, невариантные составы с различными заданными свойствами. Одним из важных направлений исследования многокомпонентных систем является поиск составов, обладающих высоким энергетическим потенциалом, а также водных композиций, имеющих низкую температуру замерзания, использование которых важно при разработке антифризов. Вызывает интерес исследование четверной эвтоники системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  как потенциального состава антифриза, который не содержит хлорида натрия, при том, что температура кристаллизации в ней гораздо ниже, чем в системе  $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ . Физико-химическая система  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  характерна ещё и тем, что при взаимодействии компонентов выделяется большое количество энергии.

Аналитический расчёт характеристик четверной эвтоники в системе осуществлялся разработанными методами моделирования по данным об элементах ограничения с доказательством валидности моделирования эвтоники на низкотемпературной установке дифференциального термического анализа.

**Цели и задачи исследования.** Система  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  рассматривается как физико-химическая основа для разработки энергонасыщенных композиций.

**Аппаратура.** Рассчитанные характеристики четверной эвтоники системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  подтверждались визуально-политермическим методом (ВПА) [3] и на установке низкотемпературного дифференциального термического анализа (ДТА) нового поколения, особенностями которой являются высокая точность, малый вес и низкая стоимость. Высокие эксплуатационные характеристики установки обеспечены последними достижениями современной электроники, разработанной программой для эксперимента с различными скоростями нагрева и охлаждения, а также автоматизированной программой обработки полученных данных [4].

**Методика исследований.** С помощью разработанных методов моделирования [1, 2] по данным об элементах ограничения осуществлялся расчёт характеристик тройных и четверных эвтектик и эвтоник. Для точности расчётов использовались принятые корректные данные по одно-, двух- и трёхкомпонентным системам. Данные литературных источников и собственного эксперимента были использованы для моделирования характеристик четверной эвтоники (см. таблицу).

Программный расчёт модели четырёхкомпонентной эвтоники системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  производился в молярных процентах (мол. %) и градусах по шкале Кельвина (К), которые затем пересчитываются в градусы Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Состав и температура кристаллизации четверной эвтоники: 1,2 мол. %  $\text{KNO}_3$ , 10,6 мол. %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 10,4 мол. %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 77,8 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$  при 242,8 К ( $-30,36^{\circ}\text{C}$ ).

#### Данные неинвариантных точек по элементам ограничения системы

Система	Состав, мол. %				Температура		Источник
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	T, эвт., К	t, эвт., °C	
Двойные системы							
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —KNO <sub>3</sub>	88,7	11,3			429,7	156,7	[5]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	46,33		53,67		318,4	45,4	Эксп.
KNO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O		2,05		97,95	269,6	—3,4	[6]
KNO <sub>3</sub> —CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		23,89	76,11		356,9	83,9	Эксп.
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O	14,16			85,84	256,1	—16,9	[7]
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O			12,12	87,88	261,6	—11,4	[8]
Тройные системы							
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —KNO <sub>3</sub> —CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	43,7	5,6	50,7		312,4	39,4	[9]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —KNO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> O	16,2	2,1		81,7	253,2	—19,8	Эксп.
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O	14,8		16,6	68,6	246,5	—25,6	[10]
KNO <sub>3</sub> —CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> O		1,8	13,7	84,5	258	—15	[5]

**Экспериментальная часть.** Для наглядности была построена модель развёртки четырёхкомпонентной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ , которая позволила представить её характер в целом (рис. 1).

Следующий этап — графическое построение проекции четырёхкомпонентной системы по минимальным температурам эвтоник  $n$ -компонентной системы, проходящей через минимальные температуры плавления (кристаллизации) одно-, двух- и трёхкомпонентных элементов ограничения систем для проецирования температуры плавления четырёхкомпонентной эвтоники системы (рис. 2). По ней можно легко и быстро проецировать температурную характеристику эвтоники, однако метод не даёт представления о содержании компонентов в смеси. Из-за чего четырёхкомпонентный эвтонический состав системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  подтверждали на низкотемпературной

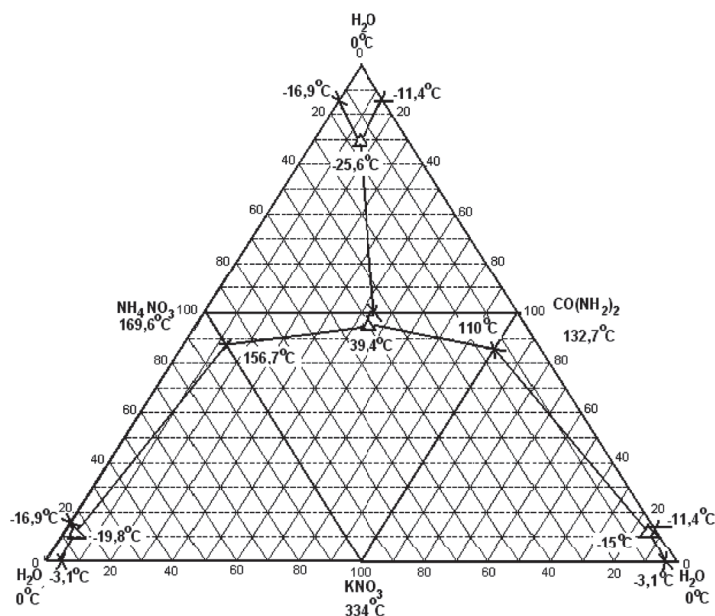


Рис. 1. Модель элементов ограничения четырёхкомпонентной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

установке ДТА. В качестве охлаждающего агента использовали жидкий азот. Масса навески образца — 0,1 г. Эталонном служил этиловый спирт.

На рис. 3 показана диаграмма плавления и кристаллизации рассчитанного эвтонического состава четырёхкомпонентной системы в координатах  $dT/T$ , полученная при его нагревании и охлаждении. Данные дифференциального термического анализа практически совпадают с расчётными, что указывает на точность моделирования.



Рис. 2. Графическая проекция четырёхкомпонентной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  по минимальным температурам эвтоник  $n$ -компонентной системы

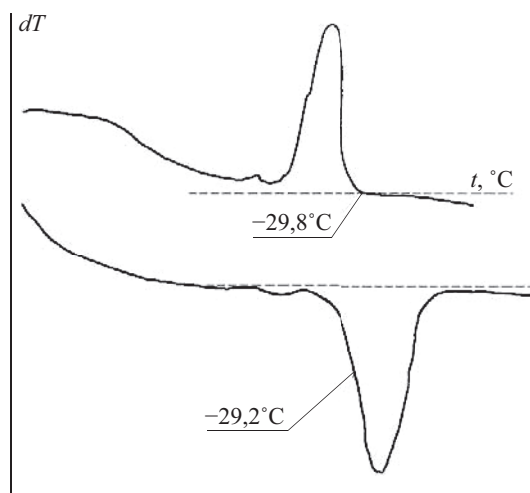


Рис. 3. Кривые дифференциального термического анализа четырёхкомпонентной эвтоники (плавление при  $-29,8^{\circ}\text{C}$  и кристаллизация при  $-29,2^{\circ}\text{C}$ ) системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

## Выводы.

1. Использование автоматизированных методов моделирования характеристик невариантных точек многокомпонентных систем в десятки и сотни раз сократило временные и трудовые затраты на их получение, а также существенно сократило количество необходимого эксперимента — до единичного (подтверждающего).

2. С помощью приведённых методов выявлены характеристики эвтоники четырёхкомпонентной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ :  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 10,4%;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  — 10,6%;  $\text{KNO}_3$  — 1,2%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 77,8% (мол. %) при температуре плавления  $-29,8^{\circ}\text{C}$  и кристаллизации  $-29,2^{\circ}\text{C}$ . Этот состав предложен в качестве низкотемпературного антифриза, температура кристаллизации которого на  $9^{\circ}\text{C}$  ниже, чем используемого до сих пор в некоторых областях антифриза на основе системы  $\text{NaCl—H}_2\text{O}$  ( $-21^{\circ}\text{C}$ ), несмотря на то что хлорид натрия отрицательно действует на растения.

3. Полученные характеристики эвтоники четырёхкомпонентной системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  позволяют разрабатывать энергонасыщенные композиции на неуглеводородной основе и расширить области их применения для разработки в условиях низких температур.

4. Азотно-водородные энергонасыщенные композиции системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  на возобновляемых ресурсах пожаро- и взрывобезопасны.

5. Результаты исследований могут применяться для разработки альтернативных энергоносителей нового поколения — азотно-водородных источников энергии с использованием естественных циклов планетарного кругооборота азота, кислорода и воды.

## Литература

1. Афанасьева О. С., Егорова Г. Ф., Моргунова О. Е., Трунин А. С. Методика расчёта тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки. 2007. № 1. С. 182–183.
2. Трунин А. С., Будкин А. В., Мощенская Е. Ю., Моргунова О. Е., Климова М. В. Автоматизация математического моделирования характеристик невариантных эвтектических точек трёхкомпонент-

ных систем методом Мартыновой—Сусарева // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки. 2004. № 26. С. 159–164.

3. Трунин А. С. Визуально-политермический метод. Самара: СамГТУ, 2007. 70 с.

4. Трунин А. С., Моргунова О. Е., Мешалкин А. В. Современный дифференциальный термический анализ. Самара: ФБГОУ ВО СамГТУ, 2015. 52 с.

5. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости: в 3 т. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1, кн. 1. 698 с.

6. Трунин А. С., Починова Т. В., Андреев Е. А., Коткова А. В. Исследование двухкомпонентной системы нитрат калия — вода // Тр. 5-й Междунар. конф. молодых учёных и студентов «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 12. Физико-химический анализ. Самара, 2004. С. 142–144.

7. Трунин А. С., Починова Т. В., Андреев Е. А., Моргунова О. Е. Система аммиачная селитра — вода // Тр. 5-й Междунар. конф. молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 12. Физико-химический анализ. Самара, 2004. С. 136–139.

8. Трунин А. С., Андреев Е. А., Юлина И. В., Моргунова О. Е. Система карбамид—вода // Тр. 5-й Междунар. конф. молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 12. Физико-химический анализ. Самара, 2004. С. 139–141.

9. Трунин А. С., Мурашов Б. А., Макаров А. Ф., Климова М. В., Моргунова О. Е. Исследование фазовых диаграмм для разработки альтернативных неуглеводородных энергоносителей. Система  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2$  // Тр. 5-й Междунар. конф. молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки». Ч. 12. Физико-химический анализ. Самара, 2004. С. 150–152.

10. Соколов В. А. Равновесие в системе мочевины — нитрат аммония — вода // Журн. общей химии. 1939. Т. 9, вып. 8. С. 753–758.

## References

1. Afanas'eva O. S., Egorova G. F., Morgunova O. E., Trunin A. S. Metodika rascheta troinykh evtektik po dannym ob elementakh ogranieniia sistem nizshei mernosti [Method of calculation of the ternary eutectics according to the elements of faceting systems of lower dimensions]. *Vestn. Samarskogo gos. tekhn. un-ta. Ser. Fiz.-mat. nauki*, 2007, no 1, pp. 182–183. (In Russian)

2. Trunin A. S., Budkin V. A., Moshenska E. Y., Morgunova O. E., Klimova M. V. Avtomatizatsiia matematicheskogo modelirovaniia kharakteristik nonvariantnykh evtekticheskikh toчек trekhkomponentnykh sistem metodom Martynovoi—Susareva [Automation of mathematical modeling of characteristics non-variant eutectic points of ternary systems by the method of Martynova—Susarev]. *Vestn. Samarskogo gos. tekhn. un-ta. Ser. Fiz.-mat. nauki*, 2004, no 26, pp. 159–164. (In Russian)

3. Trunin A. S. *Vizual'no-politermicheskii metod* [Visual-polythermal method]. Samara, Samara STU Publ., 2007. 70 p. (In Russian)

4. Trunin A. S., Morgunova O. E., Meshalkin V. A. *Sovremennyi differentsial'nyi termicheskii analiz* [Modern differential thermal analysis]. Samara, Samara STU Publ., 2015. 52 p. (In Russian)

5. Kogan V. B., Fridman V. M., Kafarov V. V. *Spravochnik po rastvorimosti* [The handbook of solubility]. Moscow, Leningrad, Academy of Sciences of the USSR Publ., 1961, vol. 1, book. 1, 698 p. (In Russian)

6. Trunin A. S., Pashinova T. V., Andreev E. A., Kotkov A. V. Issledovanie dvukhkomponentnoi sistemy nitrat kalii — voda [Study of two-component system potassium nitrate — water]. *Tr. 5-i Mezhdunar. konf. molodykh uchenykh i studentov "Aktual'nye problemy sovremennoi nauki". Ch. 12. Fiziko-khimicheskii analiz* [Proc. 5<sup>th</sup> Intern. conference of young scientists "Actual problems of modern science". Part. 12. Physico-chemical analysis]. Samara, 2004, pp. 142–144. (In Russian)

7. Trunin A. S., Paoshinova T. V., Andreev E. A., Morgunova O. E. Sistema ammiachnaia selitra — voda [The system ammonium nitrate — water]. *Tr. 5-i Mezhdunar. konf. molodykh uchenykh i studentov "Aktual'nye problemy sovremennoi nauki". Ch. 12. Fiziko-khimicheskii analiz* [Proc. 5<sup>th</sup> Intern. conference of young scientists "Actual problems of modern science". Part. 12. Physico-chemical analysis]. Samara, 2004, pp. 136–139. (In Russian)

8. Trunin A. S., Andreev A. E., Yulina I. V., Morgunova O. E. Sistema karbamid—voda [The system urea—water]. *Tr. 5-i Mezhdunar. konf. molodykh uchenykh i studentov "Aktual'nye problemy sovremennoi nauki". Ch. 12. Fiziko-khimicheskii analiz* [Proc. 5<sup>th</sup> Intern. conference of young scientists "Actual problems of modern science". Part. 12. Physico-chemical analysis]. Samara, 2004, pp. 139–141. (In Russian)

9. Trunin A. S., Murashov A. B., Makarov A. F., Klimova M. V., Morgunova O. E. Issledovanie fazovykh diagramm dlia razrabotki al'ternativnykh neuglevodorodnykh energo-nositelei. Sistema  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2$  [Study of phase diagrams for the development of alternative non-hydrocarbon energy sources. The system  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—KNO}_3\text{—CO(NH}_2)_2$ ]. *Tr. 5-i Mezhdunar. konf. molodykh uchenykh i studentov "Aktual'nye problemy sovremennoi nauki". Ch. 12. Fiziko-khimicheskii analiz* [Proc. 5<sup>th</sup> Intern. conference

of young scientists "Actual problems of modern science". Part. 12. Physico-chemical analysis]. Samara, 2004, pp. 150–152. (In Russian)

10. Sokolov V. A. Ravnovesie v sisteme mochevina — nitrat ammoniia — voda [Equilibrium in the system urea — ammonium nitrate — water]. *Zhurn. obshchei khimii*. [*Rus. J. Gen. Chem.*], 1939, vol. 9, iss. 8, pp. 753–758. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 30 марта 2016 г.

#### Контактная информация

*Трунин Александр Сергеевич* — доктор химических наук, профессор; e-mail: trunin.as@samgtu.ru

*Юлина Ирина Викторовна* — кандидат химических наук; e-mail: ulina76@mail.ru

*Trunin Alersandr Sergeevich* — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: trunin.as@samgtu.ru

*Yulina Irina Viktorovna* — PhD; e-mail: ulina76@mail.ru